PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-153068

(43)Date of publication of application: 12.06.1990

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number: 01-074770

(71)Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing: 27.03.1989

(72)Inventor: TAKESHIMA EIKI

(30)Priority

Priority number: 63140636

Priority date: 09.06.1988

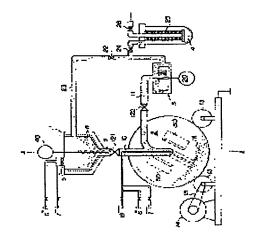
Priority country: JP

(54) METHOD AND APPARATUS FOR COATING FINE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To firmly and uniformly coat fine powder of a metal, ceramics, etc., with various materials by dispersing the fine powder carried by a flow of gas, heating the dispersed powder under reduced pressure and coating the heated powder by sputtering.

CONSTITUTION: Fine powder of a metal, ceramics or plastics is dispersed as primary particles in an inert atmosphere by treatment with a fluid jet mill 3. The dispersed fine powder is heated in an inert atmosphere under reduced pressure in a heating chamber 1. The heated fine powder 8 is charged into a rotating vessel 2 and this vessel 2 is rotated to form a fluidized bed 18. The powder in the bed 18 is coated by sputtering and the coated powder is recovered from the vessel 2 through a filter 4.



(B) 日本国特許庁(JP) (D) 特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-153068

®Int. Cl. 5 C 23 C 14/34 識別記号

庁内整理番号

個公開 平成 2年(1990) 6月12日

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全8頁)

微粉末を被覆する方法と装置 60発明の名称

> 願 平1-74770 の特

願 平1(1989)3月27日 223出

@昭63(1988)6月9日@日本(JP)③特顯 昭63-140636 優先権主張

千葉県市川市高谷新町7-1 日新製鋼株式会社新材料研 鋭機 @発 明 者

究所内

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号 日新製鋼株式会社 勿出 顋 人

外1名 弁理十 松井 政広 個代 理 人

> 明 細

1.発明の名称

微粉末を被覆する方法と装置

- 2.特許請求の範囲
 - 粉末を、
 - (イ) 不活性雰囲気中で流体ジェット・ミル処理 して一次粒子に分散し、
 - (1) 該分散処理して得た微粉末を不活性雰囲気 中で滅圧加熱処理し、
 - (n) 該加熱処理した微粉末をスパッタリング源 を納めた回転容器に仕込み、該容器を回転させて **微粉末の流動層を形成し、容器を回転した状態で** 流動橄粉末にスパッタリングすることにより被覆 することからなる徴粉末を被覆する方法。
 - 2. 請求項1に記載の方法であって、被覆済粒子 を回転スパッタリング容器から不活性気体の導入 と真空排気によって取り出して瀘過装置に移し、 進過し採取することからなる方法。
 - 3. 請求項1または2に記載の方法であって被被

覆粒子が0.1μα-10μαの粒径の一次粒子からなる 粉体である方法。

- 4. 請求項3に記載の方法であって、被被覆粒子 が金属、セラミックスまたはプラスチックである 方法.
- 5. 請求項4に記載の方法であって、被被覆粒子 がアルミナ、炭窒化チタニウム、タングステン、 ダイアモンド、中空シリカピーズ、ナイロン樹脂、 **炭化ケイ素ウィスカー、窒化アルミニウム、銅フ** タロシアニンブルー、酸化マグネシウムからなる 群から選ばれるものである方法。
- 6. 請求項3に記載の方法であって、被覆(コー ティング)材料がアルミニウム、クロム、白金、 **炭化チタニウム、金、酸化イットリウム、酸化チ** タニウム、ニッケル・アルミニウム合金からなる 群から選ばれるものである方法。
- 7.(1) 連続しない別々の回転輪に支持される回転 可能で真空排気可能のパレルであって、その内部 に第1の回転軸に支持されるスパッタ源が設けら れ、第2回転輪が被覆されるべき微粉末の導入路

および排出路としての機能を有し、かつその内部 に真空排気および不活性ガス導入の管路を備えて いるものからなるスパッタリング室と;

- (2) 該スパッタリング室の第2の回転軸の做粉 末排出路に弁を有する連通路によって連通するジェットミル手段と、
- (3) 該ジェットミルに弁を有する選通路(導管)によって選通する真空排気可能の加熱攪拌容器と、
- (4) 該提拌容器と前記第1の回転軸に連通する、 弁を有する微粉末導管よりなる、

連続系よりなる微粉末被覆装置。

- 8. 請求項7に記載の装置であって、加熱提拌容器が微粉末を前記微粉末導管へ搬送するスクリューコンベアーを有する装置。
- 9. 請求項7に記載の装置であって、加熱提拌容 器とスパッタリング室が主排気系と高度排気系に 速通する装置。
- 10. 請求項7に記載の装置であって、回転スパッタリング室が主排気系と高度排気系に連通し、不活性気体導入管路を有する装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は粒径が0.1μmから10μmの範囲の金属、セラミックスおよびプラスチック微粉末の周囲をスパッタリング法によって種々の金属およびセラミックスで被覆する方法に関する。

〔従来の技術〕

特間昭56-130469号には、直径50μa以上のガラ

11. 請求項10に記載の装置であって、主排気系と 高度排気系に連通する管路と、不活性導入気体導 入管路が1本にまとまり、第1回転軸と形成する 微粉末導入路内に設けられている装置。

12. 請求項7に記載の装置であって、ジェットミル手段と加熱提拌器と連通する連通路の弁よりジェットミル手段側より弁を有する側路が設けられこれに濾過装置が付設されている装置。

ス、セラミックス、プラスチック等の粉粒体を傾斜した平面上にカスケードして、スパッタリングによって貴金属で被覆し、貴金属と同一外観を呈する装飾品等に利用できる被覆粉体を得る方法が 開示されている。

しかしながら、 10 μ m 以下の粒径の微粉末は一般に凝集力が強いために容易に二次粒子を形成し、また水分や各種のガスなどを強固に吸着しているために、前述したような従来の被覆方法やスパッタリング法、イオンプレーティング法および真空蒸着法などの PVD法でこのような微粉末の周囲に金属およびセラミックスを強固にかつ均一に被覆するのは極めて難しいといわれ、報告例も全くみられない。

このようなことから、本発明者は特開昭62-250172号において、一次粒子の粒径が 100人から 1μmの範囲の金属、セラミックスまたはプラスチックの超微粉末を、

(イ) 不括性雰囲気中で、遊体ジェットミル処理 して一次粒子に分散し、不活性気体流で機送し、

- (a) 該分散処理した超微粉末を不活性雰囲気中で減圧加熱処理し、
- (A) 該減圧加熱処理した超微粉末を、金属、セラミックスまたはプラスチックのターゲットを垂直に配置したスパッタリング室内をターゲットと 平行に落下させてスパッタリングによって金属、セラミックスまたはプラスチックで被覆し、
- (=) 該被覆した超微粉末粒子に、前記(イ)、(a)、 (n)の処理を繰り返し行なう
- ことからなる超微粉末の被覆方法

を開示した。 しかし、このような方法には次の ような問題点があることが判明した。

(1) 0.1 μ ■ から10 μ m 径の微粉末は、ぼう大な表面積を有するために、粉末一粒づつに均一にスパッタリング被覆するには長時間を要する。しかしスパッタリング時間はスパッタリング室内(真空下)における微粉末の自由落下運動速度に体速されるが、スパッタリングは真空下でもほとんど大気下と同様に進行することがわかった。このことから、特に比重の大きい金属微粉末を一粒づつ

- (c) 該分散処理して得た微粉末を不活性雰囲気 中で減圧加熱処理し、
- (A) 該加熱処理した微粉末をスパッタリング源を納めた回転容器に仕込み、該容器を回転させて微粉末の流動層を形成し、容器を回転した状態で流動微粉末にスパッタリングすることにより被覆することからなる微粉末を被覆する方法を提供する。

また、本発明は、

- (1) 連続しない別々の回転輪に支持される回転可能で真空排気可能のパレルであって、その内部に第1の回転輪に支持されるスパッタ源が設けられ、第2回転輪が被覆されるべき微粉末の導入路および排出路としての機能を有し、かつその内部に真空排気および不活性ガス導入の管路を備えているものからなるスパッタリング室と;
- (2) 該スパッタリング室の第2の回転軸の微粉 末排出路に弁を有する速通路によって連通するジェットミル手段と、
 - (3) 該ジェットミルに弁を有する遠通路(導管)

に均一にスパッタリング被覆することは極めて難 しい場合があった。

(2) 比重の小さい微粉末の場合には、スパッタリング室内(真空中)を粉末が自由落下する間にも、大気中と同様に粉末が拡散する現象が見られ、その結果粉末がターゲットに部分的に付着することがあり、ターゲットの正常なスパッタリング作用を防害することがあった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上述の諸問題点をすべて解決し、粉末の比重の大小に関係なく、 0.1 μ m から10 μ m の 範囲の一次粒子粒径の個々の微粉末の周囲に金属 およびセラミックスの種々の材料を強固にかつ均 一に被覆することのできるスパッタリング方法を 提供することを目的とする。

(発明の構成)

本発明は金属、セラミックスまたはプラスチックの微粉末を、

(4) 不活性雰囲気中で流体ジェット・ミル処理 して一次粒子に分散し、

によって連通する真空排気可能の加熱攪拌容器と、

(4) 該提拌容器と前記第1の回転輪に速通する、 弁を有する微粉末導管よりなる、

連続系よりなる徴粉末被覆装置 を提供する。

本発明で用いられる金属微粉末は「アトマイズ 法」、「電解法」、「粉砕法」、「選元法」、「低圧ガス 中蒸発法」、「活性水素 - 溶融金属反応法」 および 「塩化物反応法」 などの製造法によって作られた 鉄、鋼、銀、金、鍋、白金ニッケル、チタニウム、 コパルト、クロム、アルミニウム、 亜鉛、タング ステンおよびこれらの合金または金属間化合物の 微粉末を使用することができる。これらの金属は またスパッタリングによる被覆材料としても使用 できる。

また、セラミックス徴粉末は、「通電加熱蒸発法」、「ハイブリッドプラズマ法」、「揮発性金属化合物加水分解法」、「高融点化合物反応法」などの気相法によるもののほか、「噴霧乾燥法」、「凍結乾燥法」、「溶媒乾燥法」、「アルコキシド加水分解

法」および「沈濶法」などの湿式法によって作ら n た Al 20, Cr 20, ZnO, GeO2, TiO2, Y20, MoO₂. SiO₂. PbO. ZrO₂. VO₂. Fe₂O₃. BaTiO₃. TagOs、 コージェライト、ゼオライト、ソフトフ ェライト、部分安定化ジルコニヤなどの酸化物. Sic, Cr, C, VC, TiC, B,C, ZnC, NoC, Fe,C, TaC、Co,C、Ni,C、NbC、グラファイト、カーボン ブラックなどの炭化物、 Bi,N.、BN、TIN、AQN、 ZrN、TaN、CrN、W.N、NbN、TiCN などの窒化物、 CrB₂、 ZrB₂、 Fe₂B、 Ni₂B、 AlB₂、 CaB₂、 Mo₂Bなど のホウ化物、CdS、Cu2S、MoS2、TaS2、SrSなどの 硫化物、リン化物、ケイ化物、炭窒化物および水 酸化物などを使用することができる他、セリサイ ト、マイカなどの天然鉱物粉も使用できる。なお、 これらの中の大部分のセラミックスもまたスパッ タリングによる被覆材料として使用できる。プラ スチック微粉末は、「乳化重合法」、「鵬濁重合法」、 「ソープレス重合法」および「非水分散重合法」 などによって作られたポリオレフィン樹脂、ポリ アミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、

メタクリル樹脂、三フッ化塩化エチレン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、シリコーン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂およびこれらの共重合体などを使用することができる。

粉末の形状としては、球状、針状、棒状、角状、板状、不定形状、クラスター状、ウイスカー状、中空状および多孔質のいずれも使用できる。

本発明に使用する金属、セラミックスまたはプラスチックの、乾燥状態でかつ一次粒子に分散した微粉末は、あらかじめ超音速ガス流と衝突板からなるジェットミルで、調整したものが好ましい。

スパッタリングによって形成される皮膜の厚さは10人から1μm、好ましくは100人から1,000人の範囲が適当であり、薄すぎると皮膜の特性が発揮しにくく、厚すぎると製造コストが高くなる。

本発明において使用する回転バレル型スパッタリング室の回転速度は0.1~10rpmである。回転数が 10rpm以上になると皮膜が微粒子析出状態にな

るために、粉末の表面にち密な皮膜を形成し難い。 また0.1rpa以下では各粒子に均一な被覆を与える ことができない。

また、本発明によってセラミックスやプラスチックの徴粉末に金属を被覆した後、他の材料を無 電解めっき法、イオンの析出傾向を利用した置換 めっき法および CVD法などによってさらに多層被 優することも可能である。

なお、本発明に用いるスパッタリング装置は二

種スパッタ方式、マグネトロンスパッタ方式、高 関波スパッタ方式、反応性スパッタ方式その他公 知のスパッタ方式を広く使用することができる。

本発明の装置においては、通常スパッタターゲットを上下に移動し、パレルの下部で均一に流動 層を形成している微粉末との距離を調節できるようにしておくのが好ましい。

スパッタリングによって被覆された微粉末は、減圧加熱処理室と、回転式パレル型スパッタリング室との連絡を遮断した後、スパッタリング室内に不活性ガスを導入することによって、流体ジェットミルへ搬送される。こうすることにより、被でされた微粉末は真空掃除機の原理によりスパッタリング室から流体ジェットミルへ極めて迅速かつ完全に搬送される。

以下具体的実施態様によって本発明をさらに詳 細に説明する。

第1図は本発明の装置の一例の構成を示す1個 面から眺めて適宜断面で示す概念図であり、第2 図は第1図と直角の側から眺めた大体において第 1図の Ⅱ - Ⅱ線にそった断面を示す同様の図面、 である。

装置の要部は、波圧加熱処理室1、回転式バレル型スパッタリング室2、流体ジェットミル3および粉末フィルター4からなる。

バレル型スパッタリング室(以下単にバレルと称することがある) 2 は第2 図に示されるようにボールミルのような構造の回転円筒体であって、波圧加熱処理室 1 と、同じ導管10に連通する排気系6,7 に連通する。そしてその一方の側壁は、

ずる微粉体の流動床の生成する位置に向けられる。

スパッタリング室の他方の便壁は別の輸12によっておなじく磁気シール30によって回転可能に支持される。スパッタリング室は、支持ロール13と回転モーター14とプーリー15によって回転させられまた制御される。なお、スパッタリング室2内部の微粉末搬送導管10および搬出導管11および真空排気系に連通する細径のパイプ19はいずれもスパッタリングによって被覆されにくい黒鉛製のものを用いた。

スパッタ源50、例えば二極マグネトロン、は前述の輪12の延長上に支持され、図示されていないが、高さ調整ネジによって微粉末の流動層18との距離が関節できる構造となっている。勿論この数作は作業の休止中に、パレルの個壁を除去した状態で実施される。

スパッタリングによって被覆された微粉末は減 圧加熱処理室 1 を減圧しておき、弁121 を閉じ、 弁122 を解放して、減圧加熱処理室 1 とスパッタ リング室 2 との連絡を遮断し、不活性ガス送入パ 前記の導管10が下方に延び、その後に緩やかに直角方向に溶曲した水平部分を回転軸として支持される。この軸とバレル2の側壁の間には気密を保つために軸受として磁気シール30が使用される。

このパレルの反対個の個盤からは同様の軸受機構30を介してパレルの回転軸として機能するシャフトが挿入され、その先端にスパッタリング装置50が対峙して保持される。その姿勢は垂直ではなく後に説明するパレル2の回転によって生ずる粉末床の位置によって決定される傾きを有する。

このスパッタ源は、パレルの回転中心軸を経て 供給される図示されていない電源より高周波電流 によって作動される。

スパッタリング室 2 は減圧加熱処理室 1 と流体 ジェットミル 3 を介して連結するが、その導管10 と11には弁121および122を備えている。

導管10は前記のように水平に湾曲してパレル2の中に進入してから再び下方に湾曲してパレルの 底面近くに到遠する。この場合その湾曲は垂直に 下方に向うのではなく、パレルの回転によって生

イプ19より不活性ガスを少しづつ送入することによって流体ジェットミル3に搬送できる。流体ジェットミル3はモーター20によって高速回転するプロペラ21に不活性ガス流に乗せた微粉末を衝突させる構造のものである。言うまでもなく、軸12の内部にはスパッタ源に電気を供給する導線が納められている。

ジェットミル3の排出側は弁22を備えた徴粉末循環パイプ23に連通し、さらに減圧加熱処理室1に連通する。この做粉末循環パイプ23の弁22の下部側から弁24を備えた分岐管により粉末フィルター4に連通する。この粉末フィルター4は円筒形フィルター25を介して排気系26に連なるトラップである。

この装置は、本発明者の設計に基づき(株)三栄理研によって製作され、概略次の寸法を有する。 域圧加熱処理室の直径300mm、高さ150mm、回転式パレル型スパッタリング室の直径500mm、厚さ300

なお使用されたスパッタ源は東京ハイパワー社

製の「1500D」であり、使用されたジェット ミルは三協電業(株)製の「DA-3」であった。

なお、この装置を使用して微粉末の被覆を行う場合、前述の一速の処理をマイクロコンピューターを組み込んで自動的に制御できる。

この装置を用いてα・アルミナ徴粉末にアルミニウムを被置した。市版の平均粒径が0.1μmのα・アルミナ徴粉末(住友化学工業(株)製)500gを回転式パレル型スパッタリング室に投入し、次ので減圧加熱処理室を2×10-*Torrに減圧した後、に送り込むと関時に流体ジェットミルを使用して、送り込むと関いた後、減圧加熱処理室に相楽したと、対スを10-*Torrに減圧した。との分間行った。次に、あらかじめアルゴンスでで、数分間行った。次に、あらかじめアルゴンスでで、数分間行った。次に、あらかじめアルゴンスでで、数分間行った。次に、あらかじめアルゴンを30分間行った。次に、あらかじめアルゴンを30分間行った。次に、あらかじめアルゴンでで、次に、カーで200℃に加熱して、乾燥およびがスでで、30分間行った。次に、カーング室を回転数5rpmでにで、移送後、スパッタリング室を回転数5rpmで、10-*Torrの減圧下で二種方式マグネトロン方式によるスパッタリング(電力3kv×2個、

した。これらの被覆微粉末は従来から一般に用いられている条件に従って成形・焼培することにより新しい粉末素材として広範囲の用途、例えば超硬工具、真空機器用ヒーター、研磨材、導電フライラー、化粧品用パウダー、 FRM用フィラー、良然伝導性IC基板、カラーコピー用着色トナー、耐火レンガなどに使用することができる。

周波数13.56MHz)を開始した。1時間で約10人のアルミニウムが被覆できた。その後、スパッタリングを中止して前述の流体ジェットミルによるタリングを登送し、1時間アルミニウムのスパッタリングを行った。この工程を10回繰り返して合計 100人厚のアルミニウムを被覆した。なお、これらの繰り返し作業はすべてマイクロコンピューターによる自動制御システムによって行った。

スパッタリングによる被覆作業終了後は不活性 ガス送入パイプを通してスパッタリング室にアル ゴンガスを導入しつつ、微粉末を含むアルゴンガ ス流を粉末フィルターに送り込んで、アルミニウ ム被覆ずみのα-アルミナ微粉末を得た。

本実施例によって得られた被覆微粉末は観察の 結果、平均粒径が 0.2μ mのα-アルミナ微粉末の 表面にほぼ均一に 100人厚のアルミニウム被覆が 施されていることが判明した。

この装置を用いて同様の方法で表1に示すような実施例2から実施例10の各種被覆微粉末を製造

第 1 表

	粉末	コーティング材料
実 施 例	(平均粒径:μ■)	(平均膜厚:人)
2	炭窒化チタニウム	クロム
	(3.0)	(200)
3	タングステン	白 金
	(3.0)	(500)
4	ダイヤモンド	炭化チタニウム
	(10.0)	(100)
5	シリカ中空ビーズ	金
	(10.0)	(50)
6	ナイロン樹脂	金
	(10.0)	(20)
7	炭化ケイ素ウイスカー	アルミニウム
	(5.0)	(50)
8	窒化アルミニウム	酸化イットリウム
	(5.0)	(10)
9	銅フタロシアニンブルー	酸化チタニウム
	(0.1)	(50)
10	酸化マグネシウム	ニッケル/アルミニウム
	(10.0)	(1000)/(1000)

〔発明の作用・効果〕

本発明は金属、セラミックスおよびプラスチックの種々の材質からなる徴粉末を、ガス流に乗せた粉砕および分散処理と減圧加熱処理とスパッタリングによるコーティング処理とを行う方法であ

る.

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例のスパッタリング装置の一側面を示す概念図、第2図は第1図のII-II 線に沿った断面で示す第1図と直角方向の概念図である。

1… 波圧加熱処理室

2…回転式パレル型スパッタリング室

3…流体ジェットミル

4…粉末フィルター

5…フィルター

6…主排気系

7…高度排気系

8…波圧加熱処理した微粉末

8…スクリューフィーダー

10, 11…導管

121, 122… 弁

13… 支持ロール

14…モーター

15…プーリー

18… 徴粉末の流動層

19…不活性ガス送入パイプ

20 … モーター

21 … プロペラ

22… 弁

23… 微粉末循環パイプ

24…弁

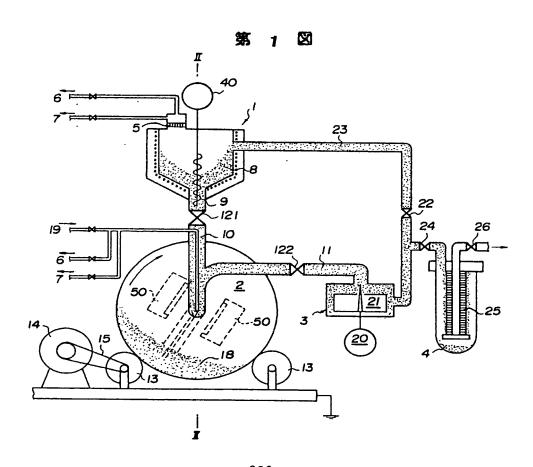
25…円筒形フィルター

26… 排気系

40…モーター

50…スパッタ源

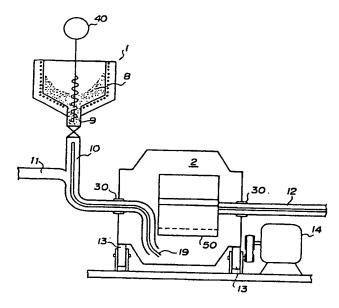
特許出顧人 日 新 製 鋼 株 式 会 社 代 理 人 弁理士 松 井 政 広 (外1名)



手統補正藝

平成1年12月25日

第2図



特許庁長官 吉田文 毅 福

1.単件の表示

平成1年 特 許 顧 第74770号

2. 発明の名称

微粉末を被覆する方法と装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (458) 日新製鋼株式会社

4.代理人 (7164)

住 所 東京都中野区本町1丁目31番4号 シテイーハイムコスモ1003号室

電話 (03) 373-5571(代) 弁理士 7119 松 井 政 広



- 5. 補正指令の発送日 自 発
- 6. 補正により増加する請求項の数 なし
- 7. 補正の対象 明細番の「発明の詳細な説明」および 「図面の簡単な説明」の各楹 ニ

艺式 (富)

特許庁 1.12.25

- 8. 補正の内容
- (1) 明細書の発明の詳細な説明および図面の簡単な説明の機を次の通りに訂正する。

頁 行

原記載

訂正記載

17 5 プーリー

ベルト

19 H 2×10⁻⁵ Torr

2 × 10-2 Torr

23 20

プーリー

ベルト

- (2) 明細費の発明の詳細な説明中第16頁第4行の次に、『このパレルには図示されていないが、適当個所に原料粉末の投入口が設けられている。』と挿入する。
- (3) 明細書の発明の詳細な説明中第19頁第17行の 「置換された」の次に『後に脱気された』と挿入 する。